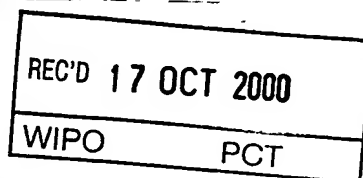


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 00/8640

10/088223

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

4

**Aktenzeichen:** 199 44 762.4

**Anmeldetag:** 17. September 1999

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Blockweichschaum-  
polyolen

**IPC:** C 08 G 65/10

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 06. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

## Patentansprüche

1. Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanzen Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert wird und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird.
2. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül Propylenoxid, Butylenoxid, iso-Butylenoxid oder beliebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
3. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül Propylenoxid, eingesetzt wird.
4. Polyetheralkohole nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß am Kettenende Ethylenoxid angelagert wird.
5. Polyetheralkohole nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß am Kettenende maximal 15 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, angelagert werden.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ring-  
öffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül  
an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet,  
daß an die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus  
Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens  
3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylen-  
oxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, je-  
weils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das  
10 Gewicht des Polyetheralkohols angelagert wird und danach min-  
destens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem  
Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit  
einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf  
15 das Gemisch, angelagert wird.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens  
eine basische Verbindung eingesetzt wird.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens  
eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des  
Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid  
mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem  
Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf  
das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische  
Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des min-  
destens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen  
im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens  
einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im  
35 Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid,  
bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanid-  
verbindung eingesetzt wird.
- 
- 40 10. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach  
Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator  
zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens eine basische  
Verbindung eingesetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator zur Polymerisation der Alkylenoxide mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird.
- 5
12. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator für die Anlagerung des Ethylenoxids oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an die Startsubstanz mindestens eine basische Verbindung und als Katalysator für die Anlagerung des mindestens einem Alkylenoxids mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder des Gemisches aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, mindestens eine Multimetallcyanidverbindung, und als Katalysator zur Anlagerung des Ethylenoxids am Kettenende mindestens eine basische Verbindung eingesetzt wird.
- 10
- 15
- 20
13. Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyetheralkohole nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt werden.
- 25

30

35

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Blockweichschaumpolyolen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, die nach diesem Verfahren hergestellten Polyetheralkohole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

10

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen.

15 Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Üblicherweise erfolgt die Anlagerung der Alkylenoxide als Block  
20 oder als statistisches Gemisch. Bei der blockweisen Anlagerung wird nur ein Alkylenoxid gleichzeitig angelagert, bei der statistischen Mischung befindet sich ein Gemisch von Alkylenoxiden in der Reaktionsmischung.

25 In der Technik werden als Alkylenoxide zumeist Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt, da diese gut verfügbar und preisgünstig sind. Die Reaktivität des Ethylenoxids ist dabei höher als die des Propylenoxids, so daß die Anlagerung des Ethylenoxids mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Zur Erhöhung der

30 Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung von Polyetheralkoholen wäre es daher wünschenswert, daß der Anteil des Ethylenoxids im Polyetheralkohol möglichst hoch ist. Es ist bekannt und üblich, Polyetheralkohole, die für die Anwendung in Weichschaumstoffen bestimmt sind, mit endständigen Ethylenoxidblöcken zu versehen.

35 Durch die damit verbundene Erhöhung der Zahl der primären Hydroxylgruppen der Polyetheralkohole steigt deren Reaktivität bei der Umsetzung mit den Polyisocyanaten an. Mit der Erhöhung des Ethylenoxidanteils im Polyetheralkohol steigt jedoch auch die Hydrophilie des Polyetheralkohols, was unter anderem zu einer  
40 unerwünschten Gelbildung der Polyetheralkohole führen kann.

Weiterhin kommt es bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, bei fortschreitendem Kettenwachstum  
45 zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der

resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren 5 gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

- 10 Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung 15 derartiger Verbindungen beschreibt. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben wird.

- Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt.
- 20 Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wasser- 25 mischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren 30 sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, beschrieben.

- Polyetheralkohole, die zur Herstellung von Blockweichschäumen verwendet werden, besitzen in der Regel unmittelbar an der Start- 35 substanz einen vollständigen Propylenoxid-Innenblock, der bis zu 40 Gew.-% des gesamten Polyols betragen kann, und auf diesem Propylenoxid-Innenblock Mischblöcke aus Propylenoxid und Ethylenoxid, die mindestens 60 Gew.-% des gesamten Polyols betragen und mindestens 2 Gew.-% an Ethylenoxid enthalten. Diese Polyole 40 werden in der Regel mittels basischer Katalyse hergestellt. WO-A-97/27,236 beschreibt die Herstellung eines Blockweichschaumpolyols, wobei mindestens der Propylenoxid-Innenblock unter Verwendung von Multimetallcyaniden als Katalysator angelagert wird. Bei diesem Verfahren ist jedoch eine weitere Steigerung 45 des Gehaltes an Ethylenoxid im Polyetheralkohol ohne die oben geschilderten Nachteile nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung war es Polyetheralkohole zu entwickeln, die einen hohen Gehalt an Ethylenoxid aufweisen, ohne daß es zu einer signifikanten Zunahme der Hydrophilie der Produkte kommt.

- 5 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch einen Polyetheralkohol, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, der einen Innenblock aus Ethylenoxid oder einem Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens
- 10 3 Kohlenstoffatomen, enthält, und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Propylenoxid, enthält, wobei die Mischblöcke vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% und maximal 20 Gew.-% an
- 15 Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, enthalten.

- Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanz maximal 40 Gew.-%, bezogen auf
- 20 das Gewicht des Polyetheralkohols, Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird und danach mindestens
- 25 ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird.
- 30 Als Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül kommen vorzugsweise Propylenoxid, Butylenoxid und iso-Butylenoxid sowie beliebige Gemische aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide, besonders bevorzugt Propylenoxid, zum Einsatz.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann dem Polyetheralkohol am Kettenende, das heißt nach der Anlagerung der Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen beziehungsweise des Gemisches aus Ethylenoxid und Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, noch Ethylenoxid angelagert
- 40 werden. Vorzugsweise beträgt die Menge dieses am Kettenende angelagerten Ethylenoxids maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols. Derartige Polyetheralkohole werden vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethan-Kaltformschäumen verwendet. Erfindungsgemäße Polyetheralkohole ohne diesen End-
- 45 block aus Ethylenoxid werden vorzugsweise zur Herstellung von

Polyurethan-Weichschäumen, insbesondere Blockweichschäumen, eingesetzt.

- Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Hydrophilie der
- 5 erfindungsgemäßen Polyetheralkohole bei gleicher Menge an Ethylenoxid in der Polyetherkette deutlich geringer ist als die von herkömmlichen Polyetheralkoholen mit einer anderen Verteilung der Alkylenoxide in der Kette.
- 10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Polyetheralkohole. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole erfolgt durch ringöffnende Polymerisation der Alkylenoxide Ethylenoxid und der Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen an H-funktionelle
- 15 Startsubstanzen in Anwesenheit von Katalysatoren.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Anlagerung der Gesamtmenge des Alkylenoxids in Anwesenheit basischer Katalysatoren durchgeführt. Als basische
- 20 Katalysatoren können beispielsweise Amine, basische Salze, Metalloxide sowie Metallhydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise kommen Alkali- und/oder Erdalkalimetallhydroxide zum Einsatz. In der Technik wird zumeist Kaliumhydroxid eingesetzt.
- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Katalysator zur Anlagerung der Alkylenoxide Multimetallcyanide, häufig auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet, eingesetzt. Die Vorteile beim Einsatz dieser Katalysatoren liegen zum einen in der höheren Reaktionsgeschwin-
- 30 digkeit bei der Anlagerung der Alkylenoxide, zum anderen zeichnen sich die so hergestellten Polyetheralkohole durch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Bestandteilen. Nachteilig an dieser Ausführungsform ist jedoch, daß es bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren zu einem verzögerten Anspringen der Reaktion am
- 35 Reaktionsstart kommen kann.

- In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die verschiedenen Abschnitte der Polyetherkette unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren angelagert. So
- 40 ist es vorteilhaft, den Ethylenoxidblock am Kettenanfang mit basischen Katalysatoren anzulagern und den sich anschließenden, ganz oder überwiegend aus Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen bestehenden Block mit DMC-Katalysatoren anzulagern. Der gegebenenfalls am Kettenende befindliche Block aus Ethylen-
- 45 oxid kann ebenfalls mittels DMC-Katalysatoren, vorzugsweise jedoch mittels basischer Katalysatoren angelagert werden. Diese Verfahrensführung hat den Vorteil, daß die bei der Verwendung von



Multimetallcyanidkatalysatoren an Reaktionsstart häufig auftretende Verzögerung vermieden wird. Dem steht ein erhöhter Aufwand durch den zusätzlichen Reingungsschritt gegenüber.

- 5 Bei der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren kann es notwendig sein, vor dem Wechsel der Katalysatoren den Polyetheralkohol vom Katalysator zu reinigen. Insbesondere beim Wechsel von basischen Katalysatoren auf DMC-Katalysatoren wird meist eine gründliche Reinigung durchgeführt, da Spuren des basischen Katalysators, insbesondere bei der üblichen Verwendung von Alkali-
- 10 metallhydroxiden, den DMC-Katalysator vergiften können.

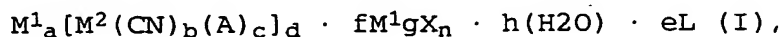
- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyurethane, herstellbar durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole werden vorzugsweise zur Herstellung von
- 15 Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt, wobei die Polyetheralkohole ohne endständigen Ethylenoxidblock insbesondere zur Herstellung von Blockschaumstoffen und Heißformschaumstoffen und die Polyetheralkohole mit endständigem Ethylenoxidblock insbesondere zur Herstellung von Kaltformschaumstoffen eingesetzt werden.
- 20

- 25 Als Startsubstanzen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherole werden die hierfür bekannten multifunktionellen Alkohole mit 2 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül, verwendet. Insbesondere kommen zur Herstellung von Polyetheralkoholen, wie sie
- 30 üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen eingesetzt werden, 2- und/oder 3-funktionelle Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, zum Einsatz.
- 35 Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 100 000 .

- 
- Als Alkylenoxide kommen, wie bereits ausgeführt, Ethylenoxid und Alkylenoxide mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, in den bereits
- 40 genannten Mengenverhältnissen zum Einsatz.

Die als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Multimetallcyanide haben zumeist die allgemeine Formel (I)

45



wobei

M<sup>1</sup> ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn<sup>2+</sup>,  
Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Al<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>,  
5 V<sup>5+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>,

M<sup>2</sup> ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe<sup>2+</sup>,  
Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>,  
Ir<sup>3+</sup>

10

bedeuten und M<sup>1</sup> und M<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,  
Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat,  
15 Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,  
Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat,  
Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

20

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe,  
enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester,  
Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,

25 bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n  
so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung  
gewährleistet ist, und

30

e die Koordinationszahl des Liganden,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

35 h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein be-  
40 kannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasser-  
löslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-  
metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure,  
vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen  
wasserlöslichen Liganden gibt.

45

Die Multimetallcyanidverbindungen eignen sich aufgrund ihrer hohen Aktivität hervorragend zur Synthese der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole. Die verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders  
5 bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere kleiner 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner 100 ppm bezogen auf die Gesamtmasse des hergestellten Polyetherpolyols. Die Herstellung der Polyetheralkohole mittels der Multimetallcyanidverbindungen kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann  
10 in Suspensions-, Festbett-, Fließbett oder Schwebebettfahrweise erfolgen.

Bei den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur gibt es keine prinzipiellen Unterschiede zwischen der Katalyse mittels basischer Verbindungen und mittels Multimetallcyanidverbindungen. Die  
15 Anlagerung der Alkylenoxide wird bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden, und Drücken im Bereich von 0,001 bar und 100 bar, bei Anlagerung von Alkylenoxiden mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen  
20 im Molekül vorzugsweise zwischen 0,001 bar und 20 bar, bei Anlagerung von Ethylenoxid vorzugsweise zwischen 1 und 40 bar durchgeführt. Vor der Dosierung der Alkylenoxide wird das Reaktionsgefäß üblicherweise durch Spülen mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, inertisiert.

25 An die Anlagerung der Alkylenoxide schließt sich üblicherweise eine Nachreaktionsphase an, um einen vollständigen Umsatz der Alkylenoxide zu bewirken.

30 Nach der Umsetzung wird der entstandene Polyetheralkohol wie üblich aufgearbeitet, indem zunächst nicht umgesetztes Alkylenoxid und andere leicht flüchtige Bestandteile durch Strippen oder Destillation sowie, falls erforderlich, Schwebstoffe und/oder mechanische Verunreinigungen mittels Filtration aus dem Roh-Poly-  
35 etheralkohol entfernt werden.

---

Falls der letzte Verfahrensschritt basisch katalysiert war, muß der Katalysator wie üblich aus dem Polyetheralkohol entfernt werden. Dazu wird der basische Katalysator üblicherweise mit einer  
40 Säure neutralisiert und die entstehenden Salze mittels Filtration aus dem Polyetheralkohol entfernt.

Falls der letzte Verfahrensschritt mit Multimetallcyanidverbindungen katalysiert wurde, kann der Katalysator prinzipiell im  
45 Polyetheralkohol verbleiben, falls erforderlich, kann er auch entfernt werden, beispielsweise mittels Filtration.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole eignen sich hervorragend zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen. Sie sind sehr gut mit den anderen Bestandteilen der Polyurethan-Rezepturen verträglich und sind, trotz ihres vergleichsweise hohen Gehaltes an Ethylenoxid-Einheiten in der Polyetherkette, wenig hydrophil: Auf Grund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Ethylenoxid im Vergleich zu Propylenoxid ist die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole höher als bei herkömmlichen Polyetheralkoholen für die gleichen Einsatzgebiete. Eine weitere Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute kann erreicht werden, wenn zumindest ein Teil der Alkylenoxide mittels Metallcyanidverbindungen als Katalysator angelagert wird.

15 Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiele 1 und 2

20 Anlagerung von Ethylenoxid an eine Startsubstanz

Beispiel 1

In einem 10 l Reaktor wurden 1115 g Glycerin und 32,5 g einer 47 %-igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung vorgelegt. Das Wasser wurde bei 95 bis 100 °C im Vakuum von kleiner 1 mm Quecksilbersäule in einer Zeit von 1,5 Stunden entfernt. Bei 110 °C und einem Stickstoffvordruck von 3,5 bar abs. wurden 3980 g Ethylenoxid innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Nach erfolgter Abreaktion wurde ein Wasserstrahlvakuum angelegt und anschließend zur Entfernung des Katalysators 250 g Magnesiumsilicat Ambosol® 50 g Wasser zugegeben und der Polyetheralkohol anschließend filtriert und durch Destillation entwässert.

35 Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:  
Hydroxylzahl: 394 mgKOH/g, Viskosität bei 25°C: 240 mPa\*s,  
Kaliumgehalt: 5 ppm.

Beispiel 2

40

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 612 g Glycerin, 31,7 g einer 47 %-igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und 4356 g Ethylenoxid umgesetzt.

45

Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:  
Hydroxylzahl: 219 mg KOH/g, Viskosität bei 25 °C: 222 mPa\*s,  
Kaliumgehalt: 3 ppm.

## 5 Beispiele 3 und 4

### Herstellung der Polyetheralkohole

- Die Synthesen wurde in einem 10 l Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C
- 10 wurden die Reaktionsprodukte aus den Beispielen 1 und 2 einge-  
füllt. Durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Füllen mit  
Stickstoff wurde der Reaktorinhalt inertisiert. Die Entgasung er-  
folgte durch 1,5 stündiges Evakuieren bei 105 °C und einem Druck  
von kleiner 1 mbar abs.. Dann wurde ein Doppelmetallcyanidkataly-  
15 sator aus der Umsetzung von Zinkacetat mit Kobalthexacyanosäure  
und tert.-Butanol zugegeben. Wiederum wurde dreimal evakuiert und  
mit Stickstoff gefüllt. Daran schloß sich eine ca. halbstündige  
Evakuierung Temperaturerhöhung auf 125 °C, mit einer Evakuierung  
auf einen Druck kleiner 1 mbar abs. an. Bei dieser Temperatur  
20 wurde ein Gemisch aus Propylenoxid und Ethylenoxid zugegeben.  
Nach weiteren 30 min bei 125 °C wurde der entstandene Polyether-  
alkohol im Vakuum von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit.  
Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht  
eines Seitz-Tiefenfilters (K 900) filtriert.
- 25 Die Einsatzmengen der Ausgangsstoffe die und Kennzahlen der her-  
gestellten Polyetheralkohole sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

### Ergebnis:

- 30 Alle Polyetheralkohole weisen einen Innenblock aus Glyzerin und  
Ethylenoxid auf. In Beispiel 3 schließt sich daran ein Mischblock  
aus Ethylenoxid und Propylenoxid an, in Beispiel 4 folgt ein  
Block aus Propylenoxid.
- 35 Es wurden Polyetheralkohole erhalten, die nur einen geringen  
Anteil an ungesättigten Bestandteilen aufweisen. Auf Produkte mit  
sehr niedriger Hydroxylzahl sind nach dem erfindungsgemäßen Ver-  
fahren zugänglich. Die Molekulargewichtsverteilungen der Poly-  
40 etheralkohole sind in allen Fällen eng.

Tabelle 1  
Einsatzmengen und Analysen der hergestellten Polyetheralkohole

Bei- spiel	Polyether aus Bei- spiel	Menge Polyether [g]	Kataly- sator [g]	Propylen- oxid [g]	Ethylen- oxid [g]	Hydroxyl- zahl [mgKOH/g]	Viskosität bei 25 °C [mPa*s]	Mn [g]	Mw [g]	ungesättigte Bestandteile [meq/g]
3	1	609,7	2,141	4288	107	47,1	722	2877	3093	0,0066
4	2	1097,3	2,142	3909	-	46,3	725	2849	3004	0,0058

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel) und 6

Herstellung von Schaumstoffen

5

Die in der Tabelle 2 dargestellten Polyol- und Isocyanatkomponenten wurden in dem Vergleichsbeispiel 5 und in dem Beispiel 6 zu Polyurethanweichschaumstoffen umgesetzt. Die Bestandteile der Polyolkomponente wurden intensiv vermischt. Danach wurde das Iso-

10 cyanat unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte.

Die Produkteigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethan-

15 Schaumstoff sind ebenfalls in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die verwendeten Prüfnormen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2:

Herstellung und Eigenschaften von Blockweisschäumen

5			Beispiel 5 (V)	Beispiel 6
	Polyolkomponente	Hydroxylzahl [mgKOH/g]	Menge [g]	Menge [g]
	Polyol A	48	1000	
10	Polyol aus Beispiel 4	48		1000
	Wasser	6233	38	38
	BF 2370		10	10
	Aminkatalysator N 201	560	1,9	1,9
15	Aminkatalysator N 206	426	0,6	0,6
	Zinnkatalysator K 29	0	2,3	2,5
	Summe		1053	1053,0
20	Isocyanatkomponente	NCO [%]	Menge [g]	Menge [g]
	TDI 80/20	48,3	488,0	488,0
	Index		110	110
25	Prüfdaten	Einheit		
	Startzeit	[s]	15	10
	Abbindezeit	[s]	90	80
30	Steigzeit	[s]	90	85
	Steighöhe	[mm]	275	265
	Steighöhe nach 5 min	[mm]	270	260
	Luftdurchlässigkeit	[mmWs]	10	10
35	Rohdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	25,3	26,4
	Stauchhärte bei 40%	[kPa]	4,7	4,1
	Zugfestigkeit	[kPa]	79,1	88
	Dehnung	[%]	121	146
40	Druckverformungsrest bei 50%	[%]	2,4	2,4

Polyol A: Mit Glyzerin gestarteter Polyetheralkohol mit einem Innenblock aus 30 Gewichtsteilen Propylenoxid und einem sich daran anschließenden Gemisch aus 57 Gewichtsteilen Propylenoxid und 10 Gewichtsteilen Ethylenoxid.



Tabelle 3: Prüfnormen

	Prüfmethode	Prüfnorm
	Rohdichte	DIN 53420
5	Zugversuch (Zugfestigkeit, Dehnung)	DIN 53571
	Druckverformungsrest	DIN 53572
	Rückprall-Elastizität	DIN 53573
	Eindruckhärte	DIN 53576
10	Stauchhärte	DIN 53577

15

20

25

30

35

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Blockweichschaumpolyolen

## Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung sind Polyetheralkohole, herstellbar durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß an

- 10 die Startsubstanz Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt an Ethylenoxid von mindestens 98 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, jeweils in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols,
- 15 angelagert wird und danach mindestens ein Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen im Molekül mit einem Gehalt von maximal 20 Gew.-% Ethylenoxid, bezogen auf das Gemisch, angelagert wird.

20

25

30

35

40

45